

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-396151

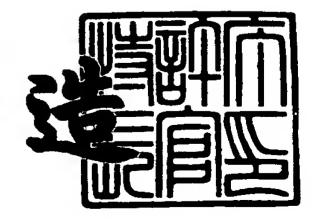
出 願 人 Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





# 特2000-396151

【書類名】

特許願

【整理番号】

12734

【提出日】

平成12年12月26日

【あて先】

特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】

C03B 20/00

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

松尾 浩司

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工

業株式会社 精密機能材料研究所内

【氏名】

山田 素行

【特許出願人】

【識別番号】

000002060

【氏名又は名称】

信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】

小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】

100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】

西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003207

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書

# 特2000-396151

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

合成石英ガラス部材及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応域にバーナーからシリカ製造原料ガス、水素ガス、及び必要によりフッ素化合物ガスを供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解反応によりシリカ微粒子を生成させるとともに、上記反応域に配置された回転可能な基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製し、同多孔質シリカ母材をフッ素化合物ガスを含む雰囲気下で加熱ガラス化して得られた合成石英ガラスインゴットを加熱成型して合成石英ガラス部材を製造する方法において、上記加熱成型前に合成石英ガラスインゴットの表面を除去することを特徴とするフッ素含有合成石英ガラス部材の製造方法。

【請求項2】 合成石英ガラスインゴットの表面からの除去量が、外周において外径の50%以下、両端部の合計において長手方向の長さの50%以下とすることを特徴とする請求項1記載の合成石英ガラス部材の製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の製造方法により得られた合成石英ガラス部材。

【請求項4】 複屈折量が、10nm/cm以下であることを特徴とする請求項3に記載の合成石英ガラス部材。

【請求項5】 屈折率分布が、5×10<sup>-4</sup>以下であることを特徴とする請求項3又は4に記載の合成石英ガラス部材。

【請求項6】 波長157.6nmにおける透過率の最低値が、80.0% 以上であることを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項記載の合成石英ガラス部材。

【請求項7】 波長157.6nmにおける透過率分布が、1.0%以下であることを特徴とする請求項3乃至6のいずれか1項に記載の合成石英ガラス部材。

【請求項8】 波長193.4 nmにおける透過率の最低値が、90.0% 以上であることを特徴とする請求項3乃至7のいずれか1項記載の合成石英ガラス部材。 【請求項9】 波長193.4nmにおける透過率分布が1.0%以下であることを特徴とする請求項3乃至8のいずれか1項記載の合成石英ガラス部材。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、400nm以下の波長領域、特に真空紫外領域で使用されるリソグラフィ用として好適な合成石英ガラス部材及びその製造方法に関するものである

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

合成石英ガラスは、その高い紫外線透過性のため、半導体製造におけるリソグラフィ用の光学部材として主要な役割を果たしている。

[0003]

リソグラフィー装置における合成石英ガラスの役割は、シリコンウエハ上への 回路パターンの露光、転写工程で用いられるステッパー用レンズ材料やレチクル (フォトマスク) 基板材料である。

[0004]

ステッパー装置は、照明系部、投影レンズ部、ウエハ駆動部から構成されており、光源から出た光を照明系が均一な照度の光としてレチクル上に供給し、投影レンズ部がレチクル上の回路パターンを正確かつ縮小してウエハ上に結像させる役割をもっている。これらの素材に要求される品質は、光源からの光の透過性の高いことはもちろんのこと、透過する光の強度が均一である等光学的均質性も非常に重要なものとなっている。

[0005]

近年、LSIは益々多機能、高性能化しており、ウエハ上の素子の高集積化技術が研究開発されている。素子の高集積化のためには、微細なパターンの転写が可能な高い解像度を得る必要があり、解像度は下記の(1)式で表すことができる。

[0006]

 $R = k 1 \times \lambda / N A$ 

(1)

R:解像度

k 1:係数

λ:光源の波長

NA:開口数

[0007]

上記(1)式によれば高解像度を得る手段は2つ考えられる。1つは、開口数を大きくすることであり、もう1つの方法は、光源を短波長化することである。しかしながら、開口数を大きくするとそれにともない焦点深度が小さくなるため、現状がほぼ限界と考えられている。

[0008]

一方、現在、光源として利用されている紫外線の波長は248nm(KrF)が主流であるが、193nm(ArF)への移行が急がれており、将来的には157nm(F<sub>2</sub>)への移行が非常に有力になっている。

[0009]

200nm以下の波長のいわゆる真空紫外域に使用する素材としては、透過性のみであればフッ化カルシウム単結晶も使用可能と考えられるが、素材強度、熱膨張率、レンズとして使用するための表面研磨技術等、実用レベルで克服すべき問題が多い。このため合成石英ガラスは、将来的にもステッパーを構成する素材として非常に重要な役割を担うと考えられる。

[0010]

しかしながら、高い紫外線透過性を有している石英ガラスであっても、200 nm以下の真空紫外域では透過性が次第に低下していき、石英ガラスの本質的な 構造による吸収領域である140nm付近になると光を通さなくなる。

[0011]

ここで、本質吸収領域までの範囲における透過性は、石英ガラス内の欠陥構造の種類と濃度によって決まる。

[0012]

例えば、光源波長が157nmである $F_2$ エキシマレーザーに関していえば、

透過率に影響する欠陥構造としてSi-Si結合及びSi-OH結合が存在する。 Si-Si結合は酸素欠損型欠陥と言われ、吸収の中心波長を163 nmに持つ。この酸素欠損型欠陥は、215 nmに吸収帯を示すSi・欠陥構造(E 'センター)の前駆体でもあるため、 $F_2$  (157 nm)では勿論のこと、KrF (248 nm)やArF (193 nm)を光源とする場合にも非常に問題となる。また、Si-OH結合は160 nm付近に吸収帯を示す。よって高い真空紫外線透過性を実現するためには、これらの欠陥構造を可能な限り低減させる必要がある。

#### [0013]

これを解決するために従来の研究では、シリカ原料ガスの火炎加水分解により多孔質シリカ母材を作製し、これをフッ素化合物ガス雰囲気下で溶融ガラス化する等の方法が採られてきた。この方法により、石英ガラス中のSi-〇H結合をなくしSi-F結合を生成させることができる。Si-F結合は結合エネルギーが大きく、強固な結合であり、その上150~170nmに吸収帯をもたない。その結果として、上記方法でフッ素をドープした石英ガラスはF<sub>2</sub>(157nm)の真空紫外線に対して高い透過性を示す。

# [0014]

しかしながら、このようにして得られた合成石英ガラスを成型して基板を作製すると、基板面内で透過率の分布が発生したり、複屈折が非常に高い等の光学的な不均質性を示す場合が少なくない。光学的に不均質な基板をレチクル等に使用した場合、転写する像が一部ぼやけてしまい、材料としての使用が困難になる。そのため、高い透過性を有することに加えて、光学的に均質である合成石英ガラスの製造方法の確立が望まれている。

#### [0015]

従って、本発明は、特に200nm以下の真空紫外線光に対して高い透過性を 有し、かつ複屈折量が低く、屈折率分布の小さい、光学的に均質な合成石英ガラ ス部材及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### [0016]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ガラス化した 合成石英ガラスインゴットの表面を適当量除去してから成型することにより、A rFやF2等、200nm以下の真空紫外光に対して高い透過性を有し、かつ複 屈折量が低く屈折率分布の小さい、光学的に均質な石英ガラスが得られることを 知見し、本発明をなすに至ったものである。

#### [0017]

従って、本発明は、下記のフッ素含有合成石英ガラス部材の製造方法及びフッ 素含有合成石英ガラス部材を提供する。

- (1) 反応域にバーナーからシリカ製造原料ガス、水素ガス、酸素ガス、及び必要によりフッ素化合物ガスを供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解反応によりシリカ微粒子を生成させるとともに、上記反応域に配置された回転可能な基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製し、同多孔質シリカ母材をフッ素化合物ガスを含む雰囲気下で加熱ガラス化して得られた合成石英ガラスインゴットを加熱成型して合成石英ガラス部材を製造する方法において、上記加熱成型前に合成石英ガラスインゴットの表面を除去することを特徴とするフッ素含有合成石英ガラス部材の製造方法。
- (2)合成石英ガラスインゴットの表面からの除去量が、外周において外径の50%以下、両端部の合計において長手方向の長さの50%以下とすることを特徴とする(1)記載の合成石英ガラス部材の製造方法。
- (3) (1) 又は(2) に記載の製造方法により得られた合成石英ガラス部材。
- (4) 複屈折量が、10nm/cm以下であることを特徴とする(3) に記載の 合成石英ガラス部材。
- (5) 屈折率分布が、 $5 \times 10^{-4}$ 以下であることを特徴とする(3)又は(4) に記載の合成石英ガラス部材。
- (6)波長157.6nmにおける透過率の最低値が、80.0%以上であることを特徴とする(3)乃至(5)のいずれか1項記載の合成石英ガラス部材。
- (7)波長157.6nmにおける透過率分布が、1.0%以下であることを特徴とする(3)乃至(6)のいずれか1項に記載の合成石英ガラス部材。
  - (8) 波長193.4 n m における透過率の最低値が、90.0%以上であるこ

とを特徴とする(3)乃至(7)のいずれか1項記載の合成石英ガラス部材。

(9) 波長193.4 n m における透過率分布が1.0%以下であることを特徴とする(3) 乃至(8) のいずれか1項記載の合成石英ガラス部材。

[0018]

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明は、真空紫外光の透過率が高く、かつ光学的に均質なフッ素含有合成石英ガラス部材及びその製造方法に係るものである。

[0019]

真空紫外光の透過率を高めるためには、石英ガラスにフッ素原子をドープし、ガラス構造内にSi-F結合を生成させることが必要である。Si-F結合の生成にともなって、真空紫外光を吸収するSi-Si結合やSi-OH結合が減少するからである。その上、Si-F結合は結合エネルギーが大きいため耐紫外線性が良好である。

[0020]

本発明におけるフッ素含有合成石英ガラス部材の製造方法は、図1に示す工程を経ることを特徴とする。即ち、第1工程として多孔質シリカ母材を作製し、第2工程でフッ素化合物ガス雰囲気下で多孔質シリカ母材をガラス化し、第3工程で得られた石英ガラスインゴットの表面、即ちその外周部及び両端部をそれぞれ研削及び/又は切断等により所用量除去し、第4工程で成型し、第5工程で熱処理、切断、研磨等の仕上げを行うものである。つまり、従来は、ガラス化したインゴットをそのまま成型工程へ投入していたのであるが、本発明では成型の前にインゴットの表面を研削及び切断にてある程度除去する工程を含む。

[0021]

以下、各工程について説明する。

まず、第1工程の多孔質シリカ母材の製造方法は、反応域にバーナーからシリカ製造原料ガス、水素ガス、酸素ガス、又はシリカ製造原料ガス、水素ガス、酸素ガス、フッ素化合物ガスを供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解反応によりシリカ微粒子を生成させるとともに、上記反応域に配置された回転可能な基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製

する。第2工程は、この母材をフッ素化合物ガス含有雰囲気下で加熱・溶融し石 英ガラスを得る。かかる方法自体は公知の方法、条件を採用することができ、例 えば酸素ガス、水素ガス、シリカ製造原料ガス、フッ素化合物ガスの流量等は通 常の流量範囲で選択することができる。

#### [0022]

シリカ製造原料ガスとしては、四塩化ケイ素等のクロロシランやテトラメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン等公知のケイ素化合物が使用されるが、Si-C1結合の紫外線吸収を考慮すると、C1を含まないアルコキシシランが好ましい。

#### [0023]

また、フッ素化合物ガスとしては、 $SiF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $CF_4$ 等が選択されうる。

#### [0024]

火炎加水分解反応により得られた多孔質シリカ母材を加熱ガラス化する際には、上記フッ素化合物ガスやヘリウム、アルゴン等の不活性ガス又はこれらの混合 雰囲気とされる。

#### [0025]

ここで、ガラス化の温度及び時間は、ガラス化雰囲気中のフッ素化合物ガス濃度や多孔質シリカ母材の密度等により、1200~1700℃の範囲が好ましい。ガラス化後は同炉内にて急冷、徐冷もしくは放冷にて室温まで冷却される。

#### [0026]

なお、このようにして得られた合成石英ガラスの中心部におけるフッ素量は重量 0.01~2.4重量%、特に 0.1~1.5重量%であることが好ましい。

#### [0027]

このようにして得られた合成石英ガラスを成型し、熱処理・切断・研磨等の工程を経てリソグラフィ用の光学部材を製造するが、従来の方法により例えば基板を製造すると、基板面内で透過率や屈折率に分布が生じたり複屈折量が大きい等光学的に不均質な基板となる場合が少なくない。光学的な不均質性は、多孔質シリカ母材のガラス化の際に発生する。つまり、ガラス化とともに石英ガラス中に

フッ素をドープするが、フッ素のドープは母材の外周から行われるのでガラス化したインゴットには内部と外周にフッ素濃度の差が発生する。また、母材の両端は母材の成長開始と終了部分に相当するため、連続成長により得られた直胴部と比べて密度差が発生し易い。そのため、同条件でガラス化を行なっても母材密度の差により均一なフッ素ドープが非常に難しくなる。

#### [0028]

その結果、ガラス化して得られたインゴットはフッ素濃度の分布をもったものとなる。これをそのまま成型しアニールしても、光学的に均質な部材は得られにくい。

# [0029]

また、フッ素濃度が異なると石英ガラスの歪点や徐冷点も異なってくるため、 設定したアニール条件で効果のある部分と効果のない部分、時にはアニールにより逆に不均質性が大きくなる部分が発生する。その結果、従来の工程で基板を製造しても光学的に不均質なものとなってしまう。

#### [0030]

そこで、本発明者らは、インゴットの中心部分のフッ素濃度との差が大きい部分を成型する前に除去することにより、成型するインゴットでのフッ素濃度分布を小さくし、アニールの効果がインゴット全体に及ぶことを可能にした。

#### [0031]

さらに、複屈折はインゴットの中心側の方が小さいため、より一層の効果が得られる。

#### [0032]

成型前に合成石英ガラスインゴットの表面を除去する方法は、研削、切断等により適宜選択され、具体的に合成石英ガラスインゴットからの除去量は、例えばインゴットの外周において外径の50%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは10%以下の範囲が好適である。また、母材の成長開始・終了部分に相当するインゴットの両端部の合計においては、長手方向の長さの50%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは10%以下が好適である。なお、除去量は、後述する複屈折量、屈折率分布、透過率、透過率分布を達成し得るように選

定することができ、また、両端部の切断長さは、それぞれ本発明の目的に合わせて適宜選定され、例えば互いにほぼ同じ長さにすることができるが、これに限定されるものではない。

[0033]

このようにして研削、切断された合成石英ガラスインゴットは、電気炉等で成型され、熱処理・切断・研磨等の工程を経てリソグラフィ用の光学部材となる。

[0034]

上記の製造方法により得られた合成石英ガラス部材はレンズや基板等に用いられるが、その物性は以下の値が好ましい。

[0035]

すなわち、複屈折量は、波長633nmのHe-Neレーザーによる光へテロダイン法により測定され、その値は10nm/cm以下、好ましくは5nm/cm以下、さらに好ましくは1nm/cm以下が好適である。なお、複屈折量は波長依存性があるため、実際の波長157.6nm及び193.4nmにおける複屈折量は、波長633nmにおける測定値を換算することにより求めることができる(Physics and Chemistry of Glasses 19 (4) 1978)。

[0036]

屈折率の分布は、波長633nmのHe-Neレーザーによる光干渉法により測定され、その値は $5 \times 10^{-4}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{-4}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5}$ 以下が好適である。

[0037]

透過率は分光光度計により測定され、157.6nmの場合には透過率の最低値が80.0%以上、好ましくは83.0%以上、さらに好ましくは84.0%以上が好適である。一方、193.4nmの場合には、透過率の最低値が90.0%以上、好ましくは90.4%以上、さらに好ましくは90.6%以上が好ましい。

[0038]

透過率分布は、157.6nmの場合には1.0%以下、好ましくは0.5%

以下、さらに好ましくは 0.3%以下が好ましい。一方、193.4 n m の場合には 1.0%以下、好ましくは 0.5%、さらに好ましくは 0.3%以下が好ましい。

[0039]

# 【実施例】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の 実施例に制限されるものではない。

[0040]

# [実施例1]

水素ガス、酸素ガス、原料としてのテトラメトキシシランをバーナーから供給し、酸水素火炎での加水分解により多孔質シリカ母材を製造した。この多孔質シリカ母材を $SiF_4$ とHeの混合雰囲気で1500℃まで加熱して合成石英ガラスインゴットを得た。

#### [0041]

得られた石英ガラスインゴットの外周を円筒研削により外径の25%除去し、 両端はそれぞれ長手方向の長さの10%ずつ、あわせて20%を除去した。外周 及び両端を除去したインゴットを電気炉にて成型し、最終的に152.4mm角 で厚さ6.35mmの基板を作製した。

#### [0042]

この基板の157.6 n mにおける透過率を測定したところ、基板面内で $84.0\sim84.5$ %であった。193.4 n mにおける透過率は、基板面内で $90.60\sim90.75$ %であった。複屈折量は3 n m / c m、屈折率分布は $1\times10^{-4}$ であった。

[0043]

# [実施例2]

水素ガス、酸素ガス、原料としてのテトラメトキシシランをバーナーから供給し、酸水素火炎での加水分解により多孔質シリカ母材を製造した。この多孔質シリカ母材を $SiF_4$ とHeの混合雰囲気で1500℃まで加熱して合成石英ガラスインゴットを得た。

[0044]

得られた石英ガラスインゴットの外周を円筒研削により外径の5%除去し、両端はそれぞれ長手方向の長さの2.5%ずつ、あわせて5%を除去した。

[0045]

外周及び両端を除去したインゴットを電気炉にて成型し、最終的に152.4 mm角で厚さ6.35mmの基板を作製した。

[0046]

この基板の157.6 nmにおける透過率を測定したところ、基板面内で83.5 84.5 %であった。193.4 nmにおける透過率は、基板面内で90.50 90.76 %であった。複屈折量は10 nm/cm、屈折率分布は $3\times10^{-4}$ であった。

[0047]

[実施例3]

水素ガス、酸素ガス、原料としてのテトラメトキシシラン及び $SiF_4$ ガスをバーナーから供給し、酸水素火炎での加水分解によりフッ素を含有した多孔質シリカ母材を製造した。この多孔質シリカ母材を $SiF_4$ とHeの混合雰囲気で1500でまで加熱して合成石英ガラスインゴットを得た。

[0048]

得られた石英ガラスインゴットの外周を円筒研削により外径の10%除去し、 両端はそれぞれ長手方向の長さの5%ずつ、あわせて10%を除去した。

[0049]

外周及び両端を除去したインゴットを電気炉にて成型し、最終的に152.4 mm角で厚さ6.35mmの基板を作製した。

[0050]

この基板の157.6 n m における透過率を測定したところ、基板面内で $84.2 \sim 84.9$ %であった。193.4 n m における透過率は、基板面内で $90.55 \sim 90.75$ %であった。複屈折量は7 n m / c m、屈折率分布は $2 \times 10^{-4}$ であった。

[0051]

#### [比較例1]

水素ガス、酸素ガス、原料としてのテトラメトキシシランをバーナーから供給し、酸水素火炎での加水分解により多孔質シリカ母材を製造した。この多孔質シリカ母材を $SiF_4$ とHeの混合雰囲気で1500℃まで加熱して合成石英ガラスインゴットを得た。

[0052]

得られた石英ガラスインゴットを表面を研削及び切断せずに電気炉にて成型し、最終的に152.4mm角で厚さ6.35mmの基板を作製した。

[0053]

この基板の157.6 nmにおける透過率を測定したところ、基板面内で75.0~83.5%であった。193.4 nmにおける透過率は、基板範囲内で89.50~90.70%であった。複屈折量の測定値は65 nm/cm、屈折率分布は $8\times10^{-4}$ であった。

[0054]

#### 【発明の効果】

本発明によれば、ガラス化した合成石英ガラスインゴットの表面を適当量除去してから成型することにより、ArFやF<sub>2</sub>等の200nm以下の真空紫外光に対して高い透過性を有し、かつ複屈折量が低く屈折率分布の小さい、光学的に均質な合成石英ガラス部材を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

# 【図1】

本発明の工程を示す概略図である。

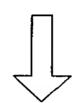
【書類名】

図面

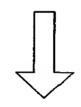
【図1】

多孔質シリカ母材の作製

フッ素化合物ガス雰囲気 でのガラス化



インゴット表面の研削・切断



成型



熱処理・切断・研磨等

# 【書類名】 要約書

# 【要約】

【解決手段】 反応域にバーナーからシリカ製造原料ガス、水素ガス、及び必要によりフッ素化合物ガスを供給し、この反応域においてシリカ製造原料ガスの火炎加水分解反応によりシリカ微粒子を生成させるとともに、上記反応域に配置された回転可能な基材に上記シリカ微粒子を堆積させて多孔質シリカ母材を作製し、同多孔質シリカ母材をフッ素化合物ガスを含む雰囲気下で加熱ガラス化して得られた合成石英ガラスインゴットを加熱成型して合成石英ガラス部材を製造する方法において、上記加熱成型前に合成石英ガラスインゴットの表面を除去することを特徴とするフッ素含有合成石英ガラス部材の製造方法。

【効果】 本発明によれば、ガラス化した合成石英ガラスインゴットの表面を適当量除去してから成型することにより、ArFやF<sub>2</sub>等の200nm以下の真空紫外光に対して高い透過性を有し、かつ複屈折量が低く屈折率分布の小さい、光学的に均質な合成石英ガラス部材を得ることができる。

# 【選択図】 なし

# 出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社